(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 25 일 (25.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/130367 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 75/0281 (2016.01) *C08J 11/02* (2006.01)
C08G 75/02 (2006.01) *B01D 3/14* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/015679

(22) 국제출원일: 2019 년 11 월 15 일 (15.11.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0164128 2018 년 12 월 18 일 (18.12.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 **(LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **조상환 (JO, Sanghwan)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **한중진 (HAN, Joong Jin)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김한솔 (KIM, Hansol)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

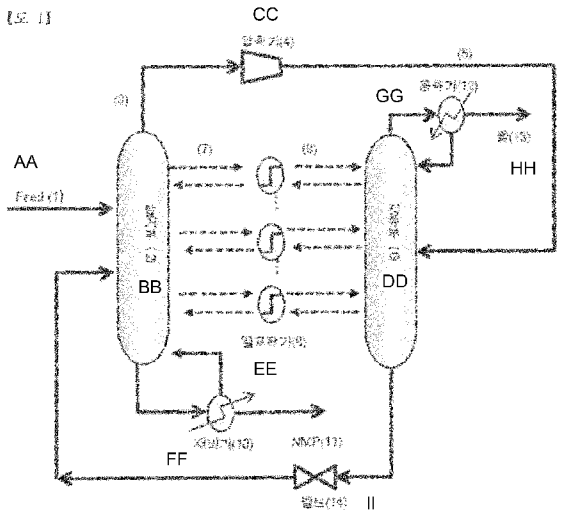
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2020/130367 A1

(54) Title: METHOD OF RECOVERING AMIDE-BASED COMPOUNDS

(54) 발명의 명칭: 아미드계 화합물의 회수 방법



AA ... Feed(1)
BB ... Separator(2)
CC ... Compressor(4)
DD ... Rectifier(6)
EE ... Heat exchanger(8)
FF ... Reboiler(10)
GG ... Condenser(12)
HH ... Water(13)
II ... Valve(14)

(57) Abstract: The present invention provides a method of efficiently recovering amide-based compounds, such as N-methyl-2-pyrrolidone, from waste liquid containing amide-based compounds, such as N-methyl-2-pyrrolidone, generated from the process of polymerization of poly(arylene sulfide).

(57) 요약서: 본 발명은 폴리아릴렌 설파이드의 중합 공정에서 발생된 N- 메틸-2- 피롤리돈 등의 아미드계 화합물을 포함하는 폐액에서 N- 메틸-2- 피롤리돈 등의 아미드계 화합물을 효율적으로 회수하는 방법을 제공한다.

【발명의 명칭】

아미드계 화합물의 회수 방법

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 12월 18일자 한국특허출원 제10-2018-0164128호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 폴리아릴렌 설파이드 제조공정에서 발생된 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물을 포함하는 폐액으로부터 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물을 효율적으로 회수하는 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

폴리페닐렌설파이드(Polyphenylene sulfide; PPS)로 대표되는 폴리아릴렌 설파이드(Polyarylene sulfide, PAS)는 우수한 강도, 내열성, 난연성 및 가공성으로 인해 자동차, 전기·전자 제품, 기계류 등에서 금속, 특히 알루미늄이나 아연과 같은 다이캐스팅(die casting) 금속을 대체하는 소재로 폭 넓게 사용되고 있다. 특히, PPS 수지의 경우, Super EP 중 하나이며, 유동성이 좋기 때문에 유리섬유 등의 필러나 보강제와 혼련하여 컴파운드로 사용하기에 유리하다.

일반적으로 PAS 중합 공정에서 N-메틸 피롤리돈(NMP)과 같은 아미드계 화합물을 용매로 사용하는 방법이 공업적으로 널리 알려져 있다. 또한, PAS를 중합한 후에도, 잔류하는 미반응 물질을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 같은 아미드계 화합물이나 물로 세척하여 제거하고 있다. 이렇게 사용된 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물은 통상의 유기 용매보다 고가일 뿐만 아니라, 수용액으로 배출했을 경우 환경 오염의 주원인이 되는 것으로 알려져 있어, 일반적으로 회수 정제하여 순환 재이용되고 있다.

그러나, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물은 유기물 용해성이 높은 만큼 물과의 상용성도 우수하여 물과 무한대로 혼합하고, 또한 PAS 제조 공정으로부터의 유출액과 같이 무기 염이 다량 용해되어 있을 경우에는 그대로

증류하는 것도 어렵기 때문에 다양한 회수 방법이 시도되어 왔다.

예를 들어, PAS 중합 후 남아있는 미반응 물질은 NMP나 물로 세척하여 제거하고 있다. 이때, 사용된 NMP는 대부분 증류 공정을 통해 회수하였다. 그런데 기존에 알려진 증류 공정의 경우에, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물은 아미드계 화합물을 고순도로 분리 회수하기 위해 증류탑의 이론 단수를 높이기 위한 장치 비용이 많이 소요되고 에너지 소모가 많다는 단점이 있다. 또한, PAS 제조 공정으로부터의 유출액과 같이 무기 염이 용해되어 있을 경우에는 증류탑내의 유동성을 확보하기 위하여 많은 아미드계 화합물을 남겨두어야 하므로 잔류 성분으로의 손실이 많아 처리 비용이 커진다고 하는 단점이 있다. 이러한 증류 공정의 단점을 극복하기 위하여, 추출 공정이나 멤브레인 공정 개발이 시도되었으나, 추출 용매에 불순물로 포함된 무기염이 혼입되어 추가로 물로 추출하고 이 과정에서 아미드계 화합물이 역 추출되는 일이 발생하는 등, 아직까지 분리 효율 성능이 좋지 않아 해당 기술이 만료 또는 폐기되어 널리 쓰이지 않고 있다.

이에 따라, 전체 공정의 에너지 소모를 최소화하고 초기 장치 비용을 줄일 수 있으며, 보다 효율적으로 고순도의 화합물을 분리할 수 있는 아미드계 화합물의 회수 공정에 대한 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은, 폐액을 처리하는 증류 공정에서 발생된 열에너지를 순환시키는 방법을 사용함으로써, 폴리아릴렌 설파이드 제조공정에서 발생된 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물을 포함하는 폐액에서 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물을 효율적으로 회수하여 전체 공정의 에너지 소모를 줄일 수 있는, 아미드계 화합물의 회수 방법을 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

본 명세서에서는, 폴리아릴렌 설파이드 제조공정에서 발생된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 폐액을 저장 탱크로 수집하는 제1단계;

상기 폐액을 탈거부에서 증류하여, 탈거부의 상부로 증기화된 물 및

아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 분리하고, 탈거부의 하부로 증기화되지 않은 아미드계 화합물을 포함한 액상 혼합물을 분리하는 제2단계;

상기 탈거부의 상부에서 분리된 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 정류부로 이송하여 증류를 진행하는 제3단계;

열교환기를 이용하여 탈거부 및 정류부의 증류 공정으로 발생된 열을 순환시키는 제4단계;

상기 정류부에서 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 환류시켜, 정류부의 상부로 증기화된 물을 유출시키고, 환류로 액화된 아미드계 화합물을 정류부의 하부로 유출시킨 후 탈거부로 재순환시키는 제5단계; 및

상기 탈거부에서 유출된 아미드계 화합물을 포함한 액상 혼합물을 탈거부 하부로 유출시키는 제6단계;를 포함하는

아미드계 화합물의 회수 방법을 제공한다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리아릴렌설파이드의 제조공정에서 발생된 폐액으로부터 아미드계 화합물을 회수하는 방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는 데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는

바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

이하, 본 발명을 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.

발명의 일 구현예에 따라, 폴리아릴렌 설파이드 제조공정에서 발생된 물 및 아미드계 화합물을 폐액을 저장 탱크로 수집하는 제1단계;

상기 폐액을 탈거부에서 증류하여, 탈거부의 상부로 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 분리하고, 탈거부의 하부로 증기화되지 않은 아미드계 화합물을 포함한 액상 혼합물을 분리하는 제2단계;

상기 탈거부의 상부에서 분리된 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 정류부로 이송하여 증류를 진행하는 제3단계;

열교환기를 이용하여 탈거부 및 정류부의 증류 공정으로 발생된 열을 순환시키는 제4단계;

상기 정류부에서 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 환류시켜, 정류부의 상부로 증기화된 물을 유출시키고, 환류로 액화된 아미드계 화합물을 정류부의 하부로 유출시킨 후 탈거부로 재순환시키는 제5단계; 및

상기 탈거부에서 유출된 아미드계 화합물을 포함한 액상 혼합물을 탈거부 하부로 유출시키는 제6단계;

를 포함하는 아미드계 화합물의 회수 방법이 제공된다.

본 발명은 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물을 포함하는 수용액에서 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물을 효율적으로 회수하는 방법 및 장치를 제공한다.

특히, 본 발명은 폴리아릴렌 설파이드(Polyarylene sulfide, PAS) 제조 공정으로부터 생성되는 다양한 무기 염과 불순물이 포함되어 있는 폐액으로부터 고순도의 아미드계 화합물을 효율적으로 분리할 수 있도록, 추출 공정을 사용하지 않고도, 증류 공정과 열교환기를 동시에 이용하여 탈거부와 정류부에서 발생된 열을 교환함으로써, 분리 효율 성능을 향상시키면서,

종래보다 전체 공정의 에너지 소모를 최소화하고 초기 장치 비용도 절감할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

구체적으로는, 상기 아미드계 화합물의 회수 방법은, 도 1에 나타낸 바와 같은 방법에 따라 수행될 수 있다.

도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명은 폴리아릴렌 설파이드의 제조공정에서 발생된 폐액을 수집한 후, 탈거부 (2), 정류부(6), 및 상기 탈거부 및 정류부 사이에 위치되는 1종 이상의 열교환기(8)에 의해 수행하여, 상기 폐액에서 아미드계 화합물을 효과적으로 회수할 수 있다. 이때, 도 1은 단지 예시적인 것으로, 열교환기의 설치 위치 및 수에 따라 상기 아미드계 화합물의 회수 공정 및 장치의 범위가 첨부된 도면에 제한되는 것은 아니다.

상기 방법은 정류부의 에너지를 탈거부의 각 단을 통해 열 통합(Heat integrated distillation column, HIDic)을 도입함으로써 이루어질 수 있다.

특히, 상기 방법은 상기 증류탑의 모든 단을 열 통합 하지 않고 선택된 단만을 열 통합 시키므로 설계과정을 단순화 할 수 있다.

상기 열교환기는 탈거부 및 정류부 사이에 1종 이상 연결 설치될 수 있다.

발명의 일 구현예에서, 상기 제1단계는 폴리아릴렌 설파이드 제조공정에서 발생된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 폐액을 저장 탱크로 수집하는 단계이다.

상기 폴리아릴렌 설파이드의 제조 공정은 이 분야에 잘 알려진 방법에 따라 수행될 수 있으며, 폴리아릴렌 설파이드의 중합 완료 후, 세척 공정을 진행하여 폐액이 수집될 수 있다.

이때, 상기 제1단계의 폐액은 여과수단을 이용하는 전처리 과정을 통해 폴리아릴렌 설파이드 제조공정의 반응혼합물로부터 무기염 및 폴리아릴렌 설파이드의 미분이 제거된 것이 바람직하다. 또, 상기 여과 수단은 이 분야에 잘 알려진 방법에 따라 수행될 수 있는 바, 그 방법이 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 제1단계의 폐액은 폴리아릴렌 설파이드 제조공정에서 발생된 반응혼합물을 여과하여, NaCl 및 PPS 등의 미분을 제거하여 수집된 것일 수 있다.

예를 들어, 폴리아릴렌 설파이드(Polyarylene sulfide, PAS) 제조 공정에서 세척 후 폐액의 조성은 NMP 등의 아미드계 화합물을 약 20 중량%

내지 약 70 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 60 중량%를 포함하며, 염화나트륨(NaCl)이 포함된 브라인의 조성은 약 30 중량% 내지 약 80 중량%, 또는 약 40 중량% 내지 약 70 중량%를 포함할 수 있다. 또한, 상기 폐액에는 p-DCB, NaSH, Na2S 및 분산된 PPS 미세입자를 포함하는 기타 불순물을 상기 용액 매질의 총 중량 대비 약 10 중량% 이내, 또는 약 5 중량% 이내로 추가로 포함할 수 있다. 기타 불순물에는 2-피롤리디논 (2-pyrrolidinone), 1-메틸-2,5-피롤리디돈 (1-methyl-2,5-pyrrolidione) 그리고 3-클로로-N-메틸아닐린 (3-Chloro-N-Methylaniline) 등이 있고, 이들 중 하나 이상이 될 수 있다. 물 및 아미드계 화합물을 포함한 폐액을 여과등의 전처리 과정을 통해 NaCl 및 PPS등의 미분을 제거하여 저장 탱크로 수집한다.

상기 제2단계는 상기 폐액을 탈거부에서 증류하여, 탈거부의 상부로 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 분리하고, 탈거부의 하부로 증기화되지 않은 아미드계 화합물 및 수성 매질을 포함한 액상 혼합물을 분리하는 단계이다.

상기 탈거부로 원료 폐액이 공급된 후, 증류를 통해 폐액에서 액체 및 증기로 분리를 진행할 수 있다. 이후, 폐액 원료는 탈거부에서 증류탑의 탑저로 액상 폐액 혼합물이 흘러 내려가 재비기로 유입될 수 있고, 상기 증류탑의 탑정으로 증기화된 폐액 혼합물이 배출된 후 압축기를 통해 정류부로 유입될 수 있다.

또, 상기 탈거부(stripping section)는 복수의 단으로 이루어진 증류탑을 포함할 수 있다. 또, 상기 탈거부의 증류탑으로 폐액이 원료로서 일정 유속으로 공급될 수 있다.

상기 탈거부에 원료 폐액 (1)이 공급된 후, 분별 증류가 진행되면, 탈거부의 상부로 물 및 일부 아미드계 화합물이 이동되고, 탈거부의 하부로 일부 물과 아미드계 화합물이 이동될 수 있다. 상기 탈거부의 아래쪽 단으로 이동된 액상의 혼합물은 탈거부의 증류탑의 탑저로 이동된 후 재비기(10)로 유입될 수 있다. 특히, 상기 탈거부에서는 열교환기와 재비기에서 전달받은 열을 통해 증류가 이루어지며, 이러한 과정에 따라 아미드계 화합물 및 수성 매질이 분리되어, 재비기를 지나 외부로 유출될 수 있다.

상기 제3단계는 탈거부에서 분리된 증기화된 물 및 아미드계 화합물을

포함한 기상 혼합물을 압축기를 통해 승압하여 정류부로 이송하는 단계이다. 본 공정에서는 인입하는 압력의 2 내지 3배에 해당하는 압력으로 승압 후 정류부로 이동한다.

또, 제4단계는 열교환기를 이용하여 정류부의 열을 탈거부로 전달하여 정류부에서는 응축기의 에너지를 절감시키고 탈거부에서는 재비기의 에너지를 절감시키며 증류공정을 진행하는 단계이다. 이는 열 교환기에서 되돌아 오는 유체가 정류부에서는 환류를 시키는 역할을 통해 응축기의 부하를 줄일 수 있고 탈거부에서는 액체가 기체로 되돌아감으로써 재비기의 부하를 줄일 수 있게 된다.

상기 제5단계는 상기 정류부에서 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 환류시켜, 정류부의 상부로 증기화된 물을 유출시키고, 환류로 액화된 아미드계 화합물을 정류부의 하부로 유출시킨 후 탈거부로 재순환시키는 단계이다.

상기 탈거부에서 폐액의 증류를 진행 후, 폐액에 포함된 물 및 아미드계 화합물의 혼합물은 증기화되므로, 이러한 증기화된 물 및 아미드계 화합물은 압축기를 거쳐 정류부로 전달된다. 이후, 상기 정류부에서 증류를 통해 환류가 진행되어, 상기 증기화된 물 및 아미드계 화합물의 기상 혼합물 중 증기는 정류부의 상부로 유출된 후 응축기를 통해 회수될 수 있다.

이때, 응축기의 환류 비는 약 0.05 내지 0.1 mole 일 수 있다.

또, 증기화된 아미드계 화합물 중 일부는 액화되어 정류부의 하부로 배출될 수 있으며, 이렇게 배출된 액상 아미드계 화합물은 탈거부로 재순환될 수 있다.

구체적으로, 상기 제3단계의 정류부에서 환류는 정류부의 아래로 흐를 수 있고, 환류되지 않은 증기화된 물은 응축기를 통해 응축된 후 분리되어, 일정 액위가 유지되는 별도의 물 저장조로 수집될 수 있다.

또, 상기 제4단계에서는, 탈거부 및 정류부의 증류 공정에서 발생된 열이 순환되는데, 이러한 과정은 정류부에서 열교환기로 기체가 인입하여 탈거부에서 들어오는 액체를 기화시키는데 에너지를 전달 한 후 되돌아가는 액체는 환류를 증대시키는데 역할을 줄 수 있다.

바람직한 구현예에 따라, 상기 정류부로 유입된 증기는 라인을 통해

탈거부 사이에 연결된 열교환기로 이동될 수 있고, 상기 열 교환기에서는 라인를 통해 탈거부에서 유입된 액상이 이동한다. 따라서, 상기 정류부의 증기와 탈거부의 액상 스트림이 열교환기에 의해 만나 열 전달이 이루어질 수 있다.

상기 탈거부 및 정류부 사이에는, 상기 탈거부 및 정류부의 열에너지를 순환시키기 위한 1종 이상의 열교환기가 연결 설치됨으로써, 열전달이 이루어질 수 있다.

특히, 이러한 과정이 1회 이상 반복됨으로써, 본 발명에서는 재비기의 에너지를 절약할 수 있다.

한편, 상기 제6단계는 탈거부에서 유출된 아미드계 화합물을 포함한 액상 혼합물을 탈거부 하부로 유출시키는 단계이다.

이를 통해 폐액에서 아미드계 화합물의 99% 이상 회수될 수 있으며, 에너지 소모량도 줄일 수 있다.

한편, 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리아릴렌 설파이드의 중합 공정에서 발생된 폐액으로부터 아미드계 화합물을 회수하기 위한 공정 및 장치를 예시적으로 보여주는 모식도이다.

도 1을 보면, 공급된 폐액은 Feed(1) 라인을 통해 탈거부(2)로 인입되어 증류가 진행된다. 일반적인 증류탑과 같이 재비기(10)에서 열을 주며 증기화된(vaporized) 물과 아미드계 화합물은 라인 (3)을 통해 압축기(4) 에서 압력을 높여 라인 (5)를 지나 정류부(6)로 인입된다. 이때 압축기(4)를 통과한 증기(vapor)는 압력이 높아지면서 동시에 온도가 상승하며 상승한 온도만큼 열전달이 이루어진다. 상기 라인 (5)는 압축기를 거친 탈거부의 탑정 스트림을 정류부로 이송시키는 라인을 의미한다.

또, 상기 정류부(6)로 들어간 증기는 라인 (9)을 통해 열교환기(8)에서 라인 (7)를 통해 탈거부(2)에서 들어오는 액체가 만나 열전달이 이루어 지며, 전달되는 열 만큼 재비기(10)의 에너지를 절약 할 수 있다.

이 때, 열교환기(8)의 개수와 연결되는 단의 위치는 열 전달량과 분리효율이 가장 최적화 되도록 설계 되어야 한다.

바람직하게, 상기 열교환기의 개수는 열 전달 면적, 열 교환 유량, 컬럼 내 유량 대 열 교환 유량의 비에 대한 최적화를 거쳐 1개 내지 3개를 선정할 수 있다. 또한, 상기 열교환기는 정류부의 증류탑의 탑정을 기준으로, 탈거부를 이루는 증류탑의 2단 내지 7단 사이 혹은 2단 내지 6단 사이에 위치시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 열교환기는 상기 탈거부의 이론단수의 3, 4, 5단 및 정류부의 이론단수 3, 4, 5 사이에 위치되도록 소정 간격을 두고 1개 이상 혹은 1 내지 3개가 설치될 수 있다.

상기 열교환기의 위치가 상기 위치에 설치되지 않으면 열 전달 량의 최적화를 달성하지 못하며 에너지 절감 효율 저하 문제가 있다.

상기 정류부(6)에서 분리된 물(13)은 응축기(condenser) (12)를 통해 배출 되며 아미드계 화합물은 밸브(14)를 통해 Feed(1)와 합쳐져서 재순환된다. 탈거부(2)에서도 재비기(10)와 열교환기(8)에서 전달 받은 열을 통해 증류가 이루어지며, 아미드계 화합물(바람직하게, NMP)(11)은 탈거부 하부로 유출된다.

또한, 상기와 같이 물과 아미드계 화합물을 포함하는 폐액으로부터 상술한 바와 같이 탑정 영역 및 탑저 영역에서 아미드계 화합물을 유출시키기 위하여, 탈거부 및 증류부의 증류탑 내부의 온도 및 압력 조건이 제어될 수 있다.

상기 탈거부의 증류탑의 탑정 영역의 온도는 약 90 ℃ 내지 110℃, 또는 약 95 ℃ 내지 약 105℃, 또는 99℃ 내지 101℃로 조절할 수 있다. 또한, 상기 탈거부의 증류탑의 탑저 영역의 온도는 약 170 ℃ 내지 190℃, 또는 약 175℃ 내지 약 185℃, 또는 181℃ 내지 183℃ 로 조절할 수 있다.

상기 정류부의 증류탑의 탑정 영역의 온도는 약 125℃ 내지 145℃, 또는 약 130℃ 내지 약 140℃, 또는 133℃ 내지 135℃로 조절될 수 있다. 또한, 상기 정류부의 증류탑의 탑저 영역의 온도는 약 125℃ 내지 145℃, 또는 약 130℃ 내지 약 140℃, 또는 134℃ 내지 135℃ 로 조절될 수 있다.

상기 온도 범위를 만족하도록 탈거부 및 정류부의 증류탑에는 온도 조절 수단이 구비될 수 있다. 상기 조건에 의해 탈거부 및 정류부의 탑정 및 탑저 영역 온도가 조절되어, 물과 아미드계 화합물을 포함하는 폐액으로부터 아미드계 화합물을 에너지 소비 없이 효율적으로 회수할 수 있다.

또, 상기 각 증류 공정은 대기압 조건 하에서 수행할 수 있다.

한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 방법에 사용할 수 있는 아미드계 화합물의 회수 장치가 제공된다.

상기 아미드계 화합물의 회수 장치는 폴리아릴렌 설파이드 제조공정에서 발생된 폐액을 증류하기 위한 탈거부의 증류탑, 상기 탈거부를 통해 기상화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 증류하기 위한 정류부, 및 상기 탈거부와 정류부 사이에 위치된 1종 이상의 열교환기를 포함할 수 있다.

상기 아미드계 화합물의 회수 공정에서 사용할 수 있는 탈거부 및 정류부의 증류탑의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않는다.

예를 들면, 상기 탈거부 및 정류부는 일반적인 구조의 증류탑을 사용하며, 정제 효율을 고려하여 정류부와 탈거부의 단수가 다르게 설계하여 사용하는 것도 가능하다.

바람직한 구현예에 따라, 재비기가 포함된 탈거부와 응축기가 포함된 정류부 그리고 압축기를 이용하여 수행할 수 있다.

또한, 상기 탈거부 및 정류부의 증류탑의 단수 및 내경 등도 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 정제하고자 하는 폐액의 조성을 고려한 증류 곡선으로부터 유추되는 이론 단수 등을 기반으로 설정할 수 있다.

발명의 일 구현예에 있어서, 상기 탈거부는 증류탑의 이론단수가 5단 내지 10단 혹은 7단 내지 9단이 되도록 하여 증류 공정을 수행할 수 있다. 또, 상기 정류부는 증류탑의 이론단수가 6단 내지 10단 혹은 6단 내지 8단이 되도록 하여 증류 공정을 수행할 수 있다. 여기서, "이론단수"는 상기 증류탑에서 기상 및 액상과 같은 2개의 상이 서로 평형을 이루는 가상적인 영역 또는 단의 수를 의미한다.

상기 탈거부의 증류탑은 물과 아미드계 화합물을 포함하는 폐액이 투입되는 공급 포트를 포함한다. 또, 상기 공급 포트는 상기 폐액이 포함된 폐액 탱크와 연결되어 폐액이 유입되도록 할 수 있다.

상기 폐액이 투입되는 공급 포트는 탈거부 증류탑의 탑정을 기준으로 산출된 이론 단수의 50% 이내 혹은 10% 내지 30%에 위치할 수 있다.

또, 상기 정류부(6)의 증류탑은 탈거부를 통과하여, 증기화된 물 및

아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물이 투입될 수 있는 공급 포트가 설치될 수 있다. 상기 공급 포트는 증류부 증류탑의 탑정을 기준으로 산출된 이론 단수의 50% 이내 혹은 10% 내지 30%에 위치할 수 있다.

또, 상기 기상 혼합물은 압축기(4)를 통해 정류부토 투입될 수 있다.

상기 탈거부는 상부로 압축기가 연결 설치되고, 하부로 재비기가 연결 설치될 수 있다.

또, 상기 정류부는 상부로 기상의 물을 응축하기 위한 응축기가 설치될 수 있고, 하부로는 정류부에서 증류를 통해 액상으로 생성된 아미드계 화합물을 탈거부로 이송하기 위한 라인이 연결 설치될 수 있다.

한편, 상기 아미드계 화합물의 회수 장치는 압축기(compressor), 응축기(condenser), 재비기(reboiler) 등을 추가로 포함할 수 있다.

상기 "압축기"는 증류탑과 별도로 설치된 장치로서, 기상 혼합물을 압축하는 역할을 하는 이 분야에 잘 알려진 장치가 모두 사용 가능하다. 예를 들어, 상술한 바대로, 탈거부에서 분리된 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 승압하여 압축하는 장치를 의미할 수 있다. 상기 "응축기"는 증류탑과 별도로 설치된 장치로서, 상기 본체에서 유출된 물질을 외부에서 유입된 냉각수와 접촉시키는 등의 방식으로 냉각시키기 위한 장치를 의미할 수 있다. 예를 들어, 도 1에 예시한 아미드계 화합물의 회수 장치에서 응축기(12)는 상기 정류부의 탑정 영역에서 유출되는 탑정 흐름을 응축시키는 장치일 수 있다. 또한, 상기 "재비기"는 탈거부(2)의 탑저로 순환되도록 연결되는 외부에 설치된 가열 장치이고, 끓는점이 높은 흐름을 다시 가열 및 증발시키기 위한 장치를 의미할 수 있다. 즉, 재비기는 증기를 만들어 탑저로 되돌려 보내는 역할을 한다. 예를 들어, 도 1에 예시한 아미드계 화합물의 회수 장치에서 재비기(10)는 상기 탈거부(2)의 증류탑의 탑저 영역에서 유출되는 탑저 흐름을 가열하는 장치일 수 있다.

한편, 본 발명은 폴리아릴렌 설파이드(Polyarylene sulfide, PAS) 제조 공정으로부터 생성되는 다양한 무기 염과 불순물이 포함되어 있는 폐액으로부터, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물을 효율적으로 분리하고자 하는 것이다. 이에 따라, 상기 폐액은 물과 아미드계 화합물과

함께 알칼리 금속의 수황화물, 알칼리 금속의 황화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 디할로겐화 방향족 화합물, 및 폴리아릴렌 설파이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 추가로 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합액은 물과 아미드계 화합물과 함께 염화나트륨(NaCl), o-디클로로벤젠(o-DCB), m-디클로로벤젠(m-DCB), p-디클로로벤젠(p-DCB), 황화수소 나트륨(NaSH), 황화나트륨(Na_2S), 및 폴리페닐렌 설파이드(PPS)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 추가로 포함하는 것일 수도 있다.

일예로, 폴리아릴렌 설파이드(Polyarylene sulfide, PAS) 제조 공정에서 세척 후 폐액의 조성은 상술한 바대로, NMP 등의 아미드계 화합물을 약 20 중량% 내지 약 70 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 60 중량%를 포함하며, 염화나트륨(NaCl)이 포함된 브라인의 조성은 약 30 중량% 내지 약 80 중량%, 또는 약 40 중량% 내지 약 70 중량%를 포함할 수 있다. 또한, 상기 폐액에는 p-DCB, NaSH, Na_2S 및 분산된 PPS 미세입자를 포함하는 기타 불순물을 상기 용액 매질의 총 중량 대비 약 10 중량% 이내, 또는 약 5 중량% 이내로 추가로 포함할 수 있다. 기타 불순물에는 2-피롤리디논 (2-pyrrolidinone), 1-메틸-2,5-피롤리디돈 (1-methyl-2,5-pyrrolidione) 그리고 3-클로로-N-메틸아닐린 (3-Chloro-N-Methylaniline) 등이 있고, 이들 중 하나 이상이 될 수 있다.

여기서, 상기 아미드계 화합물의 구체적인 예로는 N,N-디메틸포름아미드 또는 N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드 화합물; N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 N-시클로헥실-2-피롤리돈 등의 피롤리돈 화합물; N-메틸-ε-카프로락탐 등의 카프로락탐 화합물; 1,3-디알킬-2-이미다졸리디논 등의 이미다졸리디논 화합물; 테트라메틸 요소 등의 요소 화합물; 또는 헥사메틸인산 트리아미드 등의 인산 아미드 화합물 등을 들 수 있고, 이들 중 하나 이상이 될 수 있다.

상기 폴리아릴렌 설파이드의 구체적인 제조 방법 및 상기 아미드계 화합물의 구체적인 분리 회수 방법은 후술하는 실시예를 참고할 수 있다. 그러나, 폴리아릴렌 설파이드의 제조 방법이나 아미드계 화합물의 분리 회수 방법이 본 명세서에 기술한 내용에 한정되는 것은 아니며, 상기 제조 방법 및 분리 회수 방법은 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를

추가로 채용할 수 있고, 상기 제조 방법 및 분리 회수 방법의 단계(들)는 통상적으로 변경 가능한 단계(들)에 의하여 변경될 수 있다.

【발명의 효과】

상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 탈거부 및 정류부 사이의 소정의 위치에 1종 이상의 열교환기를 설치함으로써, 폴리아릴렌 설파이드 제조공정에서 발생된 폐액으로부터 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 화합물의 분리 효율 성능을 향상시켜 고순도의 아미드계 화합물을 회수할 수 있다.

특히, 본 발명은 정류부의 에너지를 탈거부 각 단으로 순환시킬 수 있고, 이에 따라 상기 탈거부 및 정류부의 열 통합이 가능하다. 따라서, 상기 정류부에서 생성되는 기체와 탈거부의 액체의 열 전달을 통해 NMP와 같은 아미드계 화합물의 회수에 드는 에너지 소모량을 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 방법은 각 증류탑의 모든 단을 열 통합하는 것이 아니라, 선택된 단만을 열 통합시키므로, 설계 과정을 단순화시킬 수 있다. 이로써, 본 발명은 전체 공정의 에너지 소모를 최소화하고 초기 장치 비용을 줄일 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리아릴렌 설파이드의 중합 공정에서 발생된 폐액으로부터 아미드계 화합물을 회수하기 위한 공정을 예시적으로 보여주는 모식도이다.

도 2는 비교예 1에 따른 종래의 증류 공정을 이용한 아미드계 화합물의 회수 공정을 예시적으로 보여주는 모식도이다.

도 3은 비교예 2에 따른 종래의 추출 공정을 이용한 아미드계 화합물의 회수 공정을 예시적으로 보여주는 모식도이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

<폴리페닐렌설파이드의 제조>

제조예 1

PPS 폴리머를 만들기 위해 70% 황화수소 나트륨 (NaSH)과 수산화 나트륨 (NaOH)를 1:1.05 비율로 혼합하여 황화 나트륨을 제조하였다. 이 때, 0.33 당량의 아세트산 나트륨(CH_3COONa) 분말 및 1.65 당량의 N-메틸-2-파이롤리돈(NMP), 4.72 당량의 탈이온수(DI water)를 반응기에 첨가하였다. 여기서, 당량은 몰 당량(eq/mol)을 의미한다. 이 때, 고체 시약을 먼저 넣고 NMP, DI water 순으로 투입하였다. 그리고나서, 반응기를 약 150 rpm으로 교반하고, 약 215 ℃까지 가열하여 탈수시켰다. 그 후 황화수소 나트륨보다 1.04 배 많은 당량의 파라-디클로로벤젠(p-DCB)와 1.65 당량의 N-메틸-2-파이롤리돈(NMP)을 반응기에 첨가하였다. 이 후 반응 혼합물은 전단중합을 230℃에서 3시간 후단중합 반응을 260℃ 1시간 진행 후, 증류수를 첨가한 후 교반하여 PPS 폴리머를 얻었다.

상기 중합 공정을 마친 후, 반응 생성물은 잔류하는 미반응 물질이나 부산물을 제거하기 위하여 약 90 ℃의 DI water와 NMP를 이용하여 각각 한번씩 헹군 후 여과시켰다. 이러한 세척과 여과 과정을 두 차례 더 반복 실시하고, 최종 생성물인 선형 폴리페닐렌 설파이드(PPS) 및 세척 후 폐액으로 NMP를 포함하는 수성 매질을 회수하였다.

이 때, 상기 세척 후 폐액에는 NMP 함유의 수성매질인 브라인(NaCl 수용액)이 포함되어 있었으며, 여기서 NMP 조성이 5 내지 40중량%이고 NaCl이 포함된 브라인의 조성이 1~15 중량%이고, 물 20 내지 95중량%가 포함되었다. 또한, 상기 폐액에는 NMP와 브라인의 용매 총 중량 대비 p-DCB, NaSH, Na_2S, 미분 PPS, 및 2-피롤리디논 (2-pyrrolidinone) 등의 미세입자를 포함하는 기타 불순물을 약 10 중량% 이내 포함하고 있었다.

<N-메틸-2-파이롤리돈의 분리 회수>

실시예 1

제조예 1의 PPS 중합 후 세척 공정으로부터 얻어진 폐액에 대하여 여과(filter)등의 전처리 과정을 통해 NaCl 및 PPS등의 미분을 제거하고, NMP 20 중량% 및 물 80 중량%를 포함하는 조성의 혼합액을 도 1에 나타낸 바와

같이 열 통합 증류탑에 도입하여, N-메틸-2-파이롤리돈 (NMP)의 분리정제 회수 공정을 수행하였다.

이때, 상기 탈거부는 이론단수가 8단인 증류탑의 증류 영역에서 대기압 조건 하에 증류 공정을 수행하였다. 상기 탈거부의 증류탑의 탑정 영역의 운전 온도는 약 101℃가 되도록 조절하였으며, 탑저 영역의 운전 온도는 약 183℃로 조절하였다.

또, 정류부는 이론단수가 7단인 증류탑의 증류 영역에서 압축기(4) 배출압인 3 atm의 압력조건 하에 증류 공정을 수행하였다. 상기 정류부의 증류탑의 탑정 영역의 운전 온도는 약 134℃가 되도록 조절하였으며, 탑저 영역의 운전 온도는 약 134.5℃로 조절하였다. 상기 증류탑의 탑정 영역의 환류비는 약 0.05 mole 로 설정하였다.

상기 열교환기는 상기 탈거부의 이론단수 3, 4 및 5단 및 정류부의 이론단수 3, 4 및 5단 사이에 위치되도록 소정 간격을 두고 3개를 설치하였다.

상기 공정을 통해, 상기 폐액에서 회수된 NMP는 전체 성분에 대하여 99.9 중량% 이상으로 순수(99.9%) NMP임을 확인하였다.

실시예 1의 각 스트림 조건을 아래의 표 1에 정리하였다.

【표 1】

스트림 조건	1	3	5	11	13	14
NMP (%)	20	0.7834	0.7834	99.2861	>0.001	3.8588
Water (%)	80	99.2166	99.2166	0.7139	99.999	96.1412
총유량 (kg/hr)	700	701.305	701.305	141	559	142.305
온도 (℃)	25	100.907	256.436	182.575	134.045	134.273
압력(bar)	1.01325	1.01325	3.03975	1.013	3.04	3.039

비교예 1

제조예 1의 PPS 중합 후 세척 공정으로부터 얻어진 폐액에 대하여 여과(filter) 등의 전처리 과정을 통해 NaCl 및 PPS 등의 미분을 제거하고,

NMP 20 중량% 및 물 20 중량%를 포함하는 조성의 혼합액을, 도 2에 나타낸 바와 같은 기존의 증류탑을 이용하여 N-메틸-2-파이롤리돈 (NMP)의 분리 정제 회수 공정을 수행하였다.

먼저, 물과 NMP를 포함하는 상기 혼합액(도 2의 혼합액 투입 스트림 15)을 별도의 추출 용매 없이 700 kg/hr의 유량으로 이론단수가 15 단인 기존의 증류탑의 8 단에 위치하는 혼합액 공급 포트로 유입하여 분리 공정을 수행하였다. 이때, 증류 공정은 탑상부 온도를 100.02 ℃로 하고 탑 하부 온도를 176.38 ℃ 조건으로 수행하였다.

상기 탑정 흐름(도 2에서, 응축기 18을 거친 탑정 스트림 16)내의 NMP의 함량은 상기 탑정 흐름에 포함되는 전체 성분에 대하여 1 중량% 이하이며, 상기 탑저 흐름(도 2에서, 재비기 19를 거친 후의 스트림 17)내의 NMP의 함량은 상기 탑저 흐름에 포함되는 전체 성분에 대하여 98 중량% 이상임을 확인하였다.

비교예 1의 각 스트림 조건을 아래의 표 2에 정리하였다.

【표 2】

스트림 조건	15	16	17
NMP (%)	20	>1	99
Water (%)	80	99	>1
총유량 (kg/hr)	700	558.6	141.4
온도 (℃)	25	100	176.4

비교예 2

제조예 1의 PPS 중합 후 세척 공정으로부터 얻어진 폐액에 대하여 여과(filter) 등의 전처리 과정을 통해 NaCl 및 PPS 등의 미분을 제거하고, NMP 20 중량% 및 물 80 중량%를 포함하는 조성의 혼합액을, 도 3에 나타낸

바와 같이 추출 용매를 투입하여 추출 공정을 수행한 후에 별도 증류 장치를 이용하여 N-메틸-2-파이롤리돈 (NMP)의 분리 정제 회수 공정을 수행하였다.

먼저, 물과 NMP를 포함하는 상기 혼합액(도 3의 혼합액 투입 스트림 20)과 추출 용매로 클로로포름(도 3의 추출 용매 투입 스트림 21)을 함께 추출탑에 투입하여, 약 25 ℃의 대기압 조건에서 추출 공정을 수행하였다. 이때, 상기 추출 용매는 상기 혼합액의 총중량 100 중량부를 기준으로 185 중량부의 함량으로 투입하였다. 이러한 추출 공정을 통해 액/액 분리가 끝나고, 추출탑의 상부로 유출되는 NMP, 물, 추출 용매를 포함하는 추출액(도 3의 스트림 23)은 총유량 1439 kg/hr으로 이론단수가 15 단인 기존의 증류탑의 8 단에 위치하는 추출액 공급 포트로 유입하여 증류 공정을 추가로 수행하였다. 이때, 증류 공정은 약 203 ℃로 대기압 조건으로 수행하였다.

한편, 상기 추출 공정의 탑 하부로 99 중량% 이상의 물을 포함하는 유출액(도 3의 스트림 22)이 토출되었다. 증류탑으로 도입된 NMP, 추출용매 그리고 물은 증류탑에서 분리되어, 증류탑 상부의 흐름(도 3에서, 응축기 26을 거친 탑정 스트림 24)으로 99% 이상의 추출용매가 배출되어 추출단계로 재순환되고, 증류탑 하부의 흐름(도 3에서, 재비기 27을 거친 탑저 스트림 25)으로 순수한 NMP가 99% 농도로 배출되었다.

비교예 2의 각 스트림 조건을 아래의 표 3에 정리하였다.

【표 3】

스트림 조건	20	21	22	23	24	25
NMP (%)	20	-	>1	9.7	>0.1	99.8
Water (%)	80	-	99	0.3	0.3	>0.1
추출용매(%)	-	100	>1	90	99.7	0.2
총유량(kg/hr)	700	1300	561	1439	1299	140

온도 (℃)	25	25	23.53	23.47	54.91	203.63

실험예

실시예 및 비교예에 따른 메틸-2-파이롤리돈 (NMP)의 분리 정제 회수 공정에서 에너지 소비량과 최종 제품의 순도는 다음과 같은 방법으로 평가하였으며 측정 결과는 하기 표 4에 나타낸 바와 같다.

1) 총 에너지 사용량 (kW)

동등한 원료 투입량과 최종 회수된 제품의 순도를 기준으로, 실시예 및 비교예의 정제 공정에 사용된 총 에너지 사용량을 시간 단위로 측정하였다.

2) 최종 회수된 제품의 순도(%)

동등한 원료 투입량을 기준으로 최종 회수된 제품 중에서 NMP 및 물의 순도(%)를 측정하였다.

【표 4】

		비교예 1	비교예 2	실시예 1
총 에너지 사용량 (kW)		1048.382	834.214*	797.435
회수된 제품의 순도	NMP (%)	99	99	99
	물 (%)	99	99	99
	NMP 내 추출용매(%)	-	0.2	-

*NMP내 잔류하는 추출용매 제거를 위해 추가적인 증류 실시

상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1은 비교예 1 내지 2와 비교하여, 사용된 에너지 총량에 비해 NMP 회수에 드는 에너지 소모량을 효과적으로 감소시킬 수 있었다.

반면, 비교예 1은 대부분의 폴리페닐렌설파이드의 중합 후 폐수 중 NMP 회수 방법으로서, 증류공정을 사용함에 따라, 에너지 소모가 크고 장치비 및 운전비가 크다는 단점이 나타내었다.

또, 비교예 2의 경우 추출공정 도입으로 실시예 1과 비교하여, 별도의 추출탑 및 증류탑이 필요하였다. 또, 상기 방법은 잔류 추출용매 등의 이유로 NMP 회수공정에서 많이 사용되지 않는다.

【부호의 설명】

1: 폐액 투입 스트림
2: 탈거부
3: 탈거부와 압축기 이송라인
4: 압축기
5: 압축기를 거친 탈거부의 탑정 스트림을 정류부로 이송시키는 라인
6: 정류부
7: 탈거부와 열교환기 이송라인
8: 열교환기
9: 정류부와 열교환기 이송라인
10: 재비기
11: 재비기를 통과한 NMP
12: 응축기
13: 응축기를 통과한 물
14: 밸브
15: 증류탑의 혼합액 투입 스트림
16: 증류탑의 탑정 스트림
17: 증류탑의 탑저 스트림
18: 증류탑의 응축기
19: 증류탑의 재비기
20: 추출탑의 혼합액 투입 스트림
21: 추출탑의 추출 용매 투입 스트림
22: 추출탑의 탑저 스트림
23: 증류탑의 추출액 투입 스트림
24: 증류탑의 탑정 스트림
25: 증류탑의 탑저 스트림

26: 증류탑의 응축기

27: 증류탑의 재비기

【청구범위】

【청구항 1】

폴리아릴렌 설파이드 제조공정에서 발생된 물 및 아미드계 화합물을 폐액을 저장 탱크로 수집하는 제1단계;

상기 폐액을 탈거부에서 증류하여, 탈거부의 상부로 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 분리하고, 탈거부의 하부로 증기화되지 않은 아미드계 화합물을 포함한 액상 혼합물을 분리하는 제2단계;

상기 탈거부의 상부에서 분리된 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 정류부로 이송하여 증류를 진행하는 제3단계;

열교환기를 이용하여 탈거부 및 정류부의 증류 공정으로 발생된 열을 순환시키는 제4단계;

상기 정류부에서 증기화된 물 및 아미드계 화합물을 포함한 기상 혼합물을 환류시켜, 정류부의 상부로 증기화된 물을 유출시키고, 환류로 액화된 아미드계 화합물을 정류부의 하부로 유출시킨 후 탈거부로 재순환시키는 제5단계; 및

상기 탈거부에서 유출된 아미드계 화합물을 포함한 액상 혼합물을 탈거부 하부로 유출시키는 제6단계;

를 포함하는 아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 열교환기는 탈거부 및 정류부 사이에 1종 이상 연결 설치되어 있는, 아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 열교환기는 1개 내지 3개를 포함하는, 아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 열교환기는, 정류부의 증류탑의 탑정을 기준으로, 탈거부의 증류탑의 2단 내지 7단 사이에 위치시키는,

아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 제2단계 내지 제6단계는 적어도 1회 이상 반복하여 연속적으로 수행하는, 아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 탈거부는 상부로 압축기가 연결 설치되고, 하부로 재비기가 연결 설치되는 아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 탈거부는 증류탑의 이론단수가 5단 내지 10단이 되도록 하여 증류 공정을 수행하는,

아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 탈거부의 증류탑의 탑정 영역의 온도는 90 ℃ 내지 110℃로 조절되고, 상기 탈거부의 증류탑의 탑저 영역의 온도는 170 ℃ 내지 190℃로 조절되는, 아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 정류부의 증류탑의 탑정 영역의 온도는 125℃ 내지 145℃로 조절되고, 상기 정류부의 증류탑의 탑저 영역의 온도는 125℃ 내지 145℃로 조절되는 아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 정류부는 증류탑의 이론단수가 6단 내지 10단이 되도록 하여 증류 공정을 수행하는,

아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 아미드계 화합물은 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N-시클로헥실-2-피롤리돈, N-메틸-ε-카프로락탐, 1,3-디알킬-2-이미다졸리디논, 및 테트라메틸 요소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

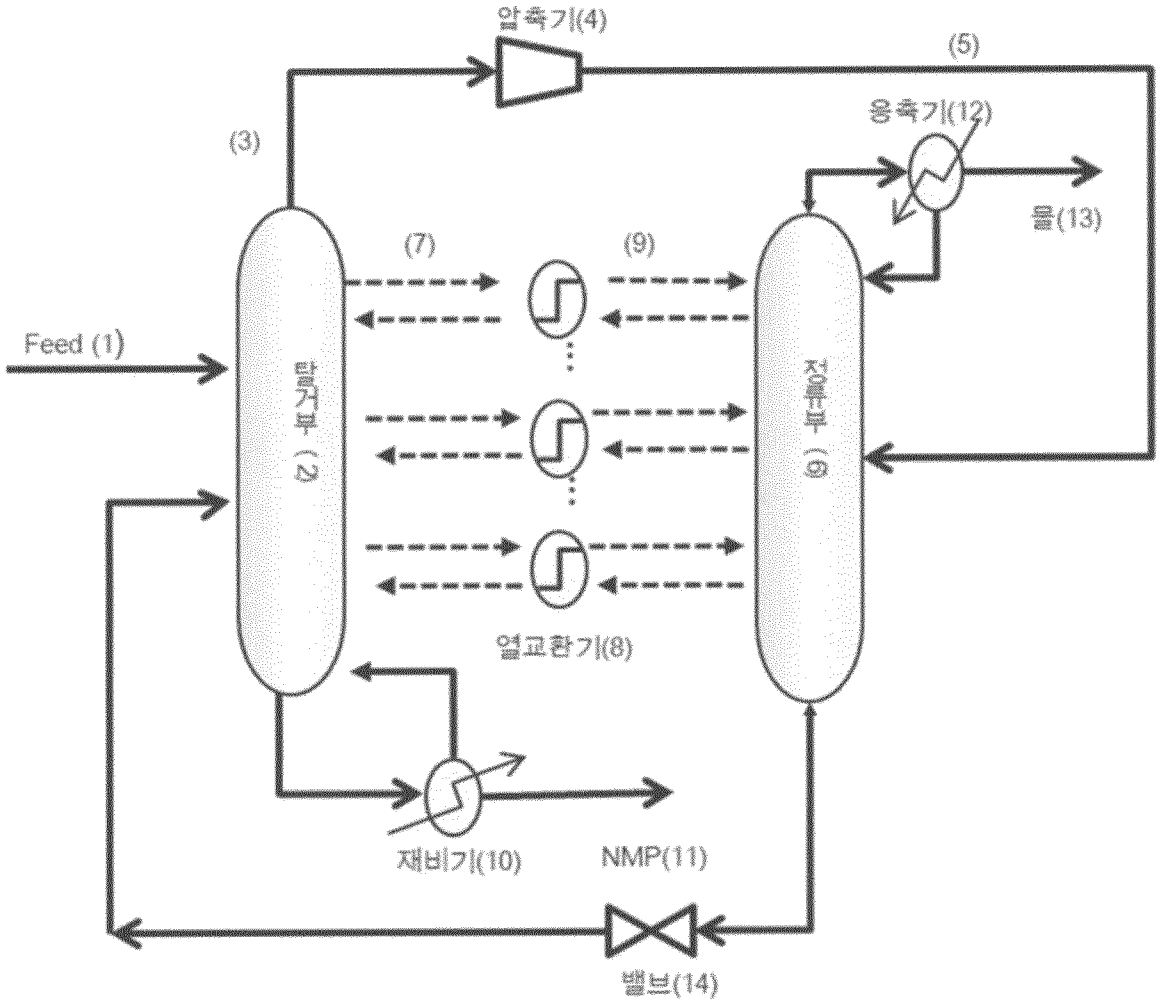
상기 제1단계의 폐액은 여과수단을 이용하는 전처리 과정을 통해 폴리아릴렌 설파이드 제조공정의 반응혼합물로부터 무기염 및 폴리아릴렌 설파이드의 미분이 제거된 것인 아미드계 화합물의 회수 방법.

【청구항 13】

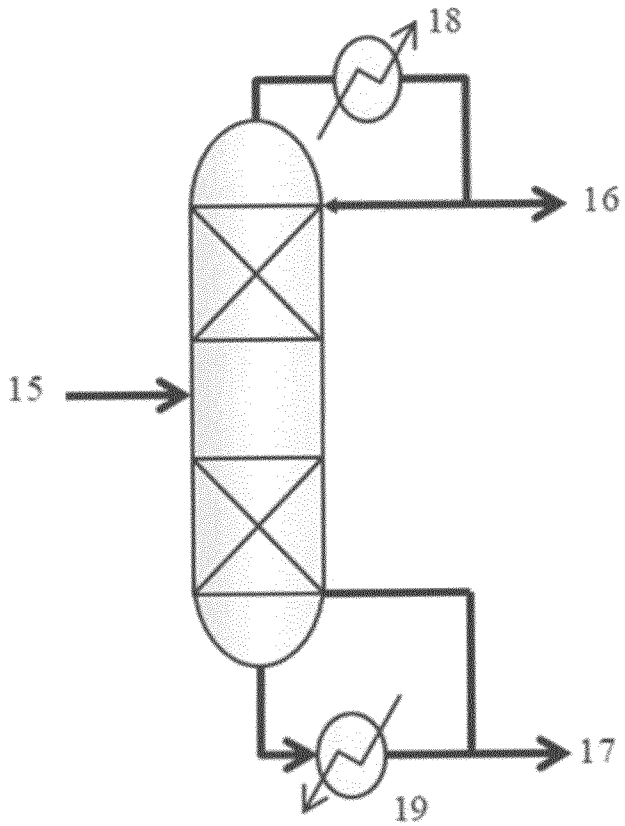
제1항에 있어서, 상기 폐액은 알칼리 금속의 할로겐화물, 디할로겐화 방향족 화합물, 알칼리 금속의 황화물 및 폴리아릴렌설파이드를 더 포함하는 아미드계 화합물의 회수 방법.

【도면】

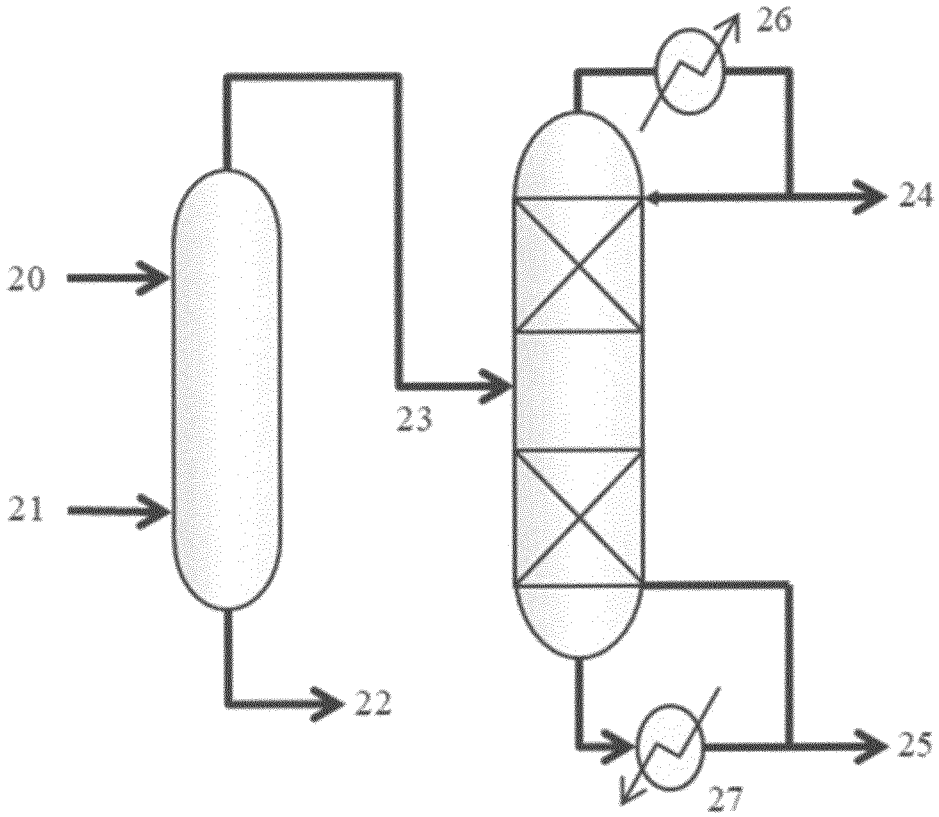
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/015679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 75/0281(2016.01)i, C08G 75/02(2006.01)i, C08J 11/02(2006.01)i, B01D 3/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 75/0281; C08G 75/02; C08G 75/14; C08J 3/00; C08J 11/02; B01D 3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyarylene sulfide, amide solvent, recovery, heat exchanger, distillation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6295379 B2 (KUREHA CORPORATION) 14 March 2018 See paragraphs [0062], [0068], [0069], [0072]-[0078]; figure 1.	1-13
A	JP 2012-136629 A (TORAY IND. INC.) 19 July 2012 See paragraphs [0064]-[0067]; claim 1; figures 1, 2.	1-13
A	US 4524200 A (SHERK, F. T. et al.) 18 June 1985 See column 7, lines 38-65; figure 1.	1-13
A	JP 2010-100701 A (TORAY IND. INC.) 06 May 2010 See paragraphs [0055], [0056]; claim 1.	1-13
A	JP 5817560 B2 (TORAY IND. INC.) 18 November 2015 See paragraphs [0066]-[0069]; figure 1.	1-13
A	US 4415729 A (SCOGGINS, L. E. et al.) 15 November 1983 See column 7, lines 24-48; claim 1; figure 1.	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 MARCH 2020 (03.03.2020)	**03 MARCH 2020 (03.03.2020)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/015679

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 6295379 B2	14/03/2018	US 10556992 B2	11/02/2020
		US 2018-0171079 A1	21/06/2018
		US 2019-0135982 A1	09/05/2019
		WO 2016-199869 A1	15/12/2016
JP 2012-136629 A	19/07/2012	JP 5630258 B2	26/11/2014
US 4524200 A	18/06/1985	CA 1225498 A	11/08/1987
		EP 0104560 A1	04/04/1984
		EP 0104560 B1	12/08/1987
		JP 05-013968 B2	23/02/1993
		JP 59-089327 A	23/05/1984
JP 2010-100701 A	06/05/2010	JP 2011-100701 A5	01/12/2011
JP 5817560 B2	18/11/2015	JP 2013-155284 A	15/08/2013
US 4415729 A	15/11/1983	CA 1228448 A	20/10/1987
		EP 0096384 A2	21/12/1983
		EP 0096384 B2	31/01/1996
		JP 01-025493 B2	18/05/1989
		JP 59-001536 A	06/01/1984

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/015679

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 75/0281(2016.01)i, C08G 75/02(2006.01)i, C08J 11/02(2006.01)i, B01D 3/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 75/0281; C08G 75/02; C08G 75/14; C08J 3/00; C08J 11/02; B01D 3/14

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리아릴렌 설파이드(polyarylene sulfide), 아미드계 용매(amide solvent), 회수(recovery), 열교환기(heat exchanger), 증류(distillation)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 6295379 B2 (KUREHA CORPORATION) 2018.03.14 단락 [0062], [0068], [0069], [0072]-[0078]; 도면 1	1-13
A	JP 2012-136629 A (TORAY IND. INC.) 2012.07.19 단락 [0064]-[0067]; 청구항 1; 도면 1, 2	1-13
A	US 4524200 A (SHERK, F. T. 등) 1985.06.18 컬럼 7, 라인 38-65; 도면 1	1-13
A	JP 2010-100701 A (TORAY IND. INC.) 2010.05.06 단락 [0055], [0056]; 청구항 1	1-13
A	JP 5817560 B2 (TORAY IND. INC.) 2015.11.18 단락 [0066]-[0069]; 도면 1	1-13
A	US 4415729 A (SCOGGINS, L. E. 등) 1983.11.15 컬럼 7, 라인 24-48; 청구항 1; 도면 1	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2020년 03월 03일 (03.03.2020)	2020년 03월 03일 (03.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/015679

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 6295379 B2	2018/03/14	US 10556992 B2	2020/02/11
		US 2018-0171079 A1	2018/06/21
		US 2019-0135982 A1	2019/05/09
		WO 2016-199869 A1	2016/12/15
JP 2012-136629 A	2012/07/19	JP 5630258 B2	2014/11/26
US 4524200 A	1985/06/18	CA 1225498 A	1987/08/11
		EP 0104560 A1	1984/04/04
		EP 0104560 B1	1987/08/12
		JP 05-013968 B2	1993/02/23
		JP 59-089327 A	1984/05/23
JP 2010-100701 A	2010/05/06	JP 2011-100701 A5	2011/12/01
JP 5817560 B2	2015/11/18	JP 2013-155284 A	2013/08/15
US 4415729 A	1983/11/15	CA 1228448 A	1987/10/20
		EP 0096384 A2	1983/12/21
		EP 0096384 B2	1996/01/31
		JP 01-025493 B2	1989/05/18
		JP 59-001536 A	1984/01/06